

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013060990

WPI Acc No: 2000-232858/200020

Titanium oxide sol for use as photocatalyst, catalyst, catalyst support, absorbent, ultraviolet absorber, pigment, filler, is obtained by distributing alkyl silicate in sol

Patent Assignee: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD (ISHH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000053421	A	20000222	JP 98236321	A	19980807	200020 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98236321 A 19980807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000053421	A	7	C01G-023/047	

Abstract (Basic): JP 2000053421 A

NOVELTY - A stable titanium oxide sol having pH in neutral region is obtained by distributing alkyl silicate stabilizing agent in the sol such that conversion weight ratio ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) of silicon and titanium to their oxides is 0.7-10.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of titanium oxide sol by mixing alkyl silicate and titanium oxide sol and neutralizing.

USE - For use as photocatalyst, catalyst, catalyst support, absorbent, ultraviolet absorber, pigment and filler.

ADVANTAGE - The sol has stable dispersibility maintained for long period of time. Aggregation of salt when mixing with hydrophilic organic solvent is prevented. Miscibility with other raw materials when using as pigment and absorber is improved. High industrial usage is offered.

Dwg. 0/0

Derwent Class: E32; J04

International Patent Class (Main): C01G-023/047

International Patent Class (Additional): B01F-017/00; B01J-013/00

(2) - 8)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53421

(P2000-53421A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047	4 D 0 7 7
B 0 1 F 17/00		B 0 1 F 17/00	4 G 0 4 7
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	C 4 G 0 6 5

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-236321

(22) 出願日 平成10年8月7日 (1998.8.7)

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 石灰 洋一

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 福井 靖郎

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタンゾルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 中性域の pH において優れた分散性を有し、しかも、長期間にわたって分散安定性がよく、しかも、光照射下においてもその分散安定性を維持する酸化チタンゾルおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 酸化チタンゾルにアルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、アルキルシリケート中のケイ素を  $\text{SiO}_2$  に換算した量と酸化チタン中のチタンを  $\text{TiO}_2$  に換算した量との重量比 ( $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ) が 0.7 ~ 1.0 の範囲とする。また、酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを混合した後、中性化することにより製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】中性域のpHで安定な酸化チタンゾルであって、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0であることを特徴とする酸化チタンゾル。

【請求項2】下記の条件で測定した分光透過率が80~100%であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。測定条件：酸化チタン濃度0.5重量%、石英セルの光路長1cm、対照試料水、光の波長550nm

【請求項3】酸化チタンの粒子径が1~100nmであることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項4】アルキルシリケートが $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$ （但しnは1~6、Rは炭素数が1~4のアルキル基）であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項5】ゾルの媒液が水と親水性有機溶媒からなることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタンゾル。

【請求項6】親水性有機溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項5に記載の酸化チタンゾル。

【請求項7】アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することを特徴とする酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項8】酸性域のpHで安定した酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを混合することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項9】親水性有機溶媒で各々が希釈された酸化チタンゾルおよびアルキルシリケートを混合することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項10】親水性有機溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項9に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項11】酸化チタン水性ゾルを親水性有機溶媒で1.2~5倍に希釈し、アルキルシリケートを親水性有機溶媒で1.5~5倍に希釈した後混合することを特徴とする請求項9に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項12】イオン交換による方法、中和剤を添加する方法、透析による方法から選ばれる少なくとも一つの方法により中性化することを特徴とする請求項7に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

【請求項13】イオン交換した後、中和剤を添加することにより中性化することを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンゾルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒、触媒、触

媒担体、吸着剤、紫外線吸収剤、顔料、充填剤などに用いられる中性域のpHで安定な酸化チタンゾルおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンは、可視光に対して大きな屈折率を有することから白色顔料として、あるいは、紫外線吸収能を有することから紫外線吸収剤として用いられている。また、酸化チタンは、優れた吸着能、触媒能や大きい比表面積を有することから、種々の吸着剤、触媒、触媒担体としても用いられている。近年、酸化チタンの有する光触媒機能を利用して有害物を除去することが注目されている。酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、酸化チタン粒子表面に正孔と電子が発生する。特に酸化チタン粒子表面に生じた正孔は非常に強力な酸化力を有していることから、有害物質、悪臭物質、刺激性物質、環境汚染物質、黴、藻類、細菌などの有害物を除去できる。

【0003】前記の用途に用いる酸化チタンは、粉体の状態、成形体の状態でも用いられるが、近年になって、酸化チタンを分散したゾルの状態で用いる場合が多くなっている。このような酸化チタンゾルとしては、酸性域のpHで安定なもの、アルカリ性域のpHで安定なもの、中性域のpHで安定なものがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記酸化チタンゾルの内、酸性域あるいはアルカリ性域のpHで安定なものをを用いる場合には、例えば光触媒反応、吸着反応などを行う反応系のpHを同じように酸性域あるいはアルカリ性域に保持する必要がある、使用場面が限定されるという問題があった。他方、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルでは、光触媒反応、吸着反応などを行う反応系のpHの問題がなく、腐食の問題も無いため好ましいものであるが、酸化チタンは中性域のpHでは凝集しやすいため、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルを得るには、酸化チタンの分散安定性を維持するために、従来ポリカルボン酸有機系分散剤などを多量に配合している。しかしながら、このポリカルボン酸有機系分散剤は酸化チタンの光触媒機能により分解されて、分散剤としての機能が低下し、酸化チタンゾルの分散安定性が悪化するという問題がある。さらに、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルに、親水性有機溶媒を配合すると、酸化チタンがより一層凝集しやすくなり、分散性が悪くなる場合もある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するため、中性域のpHにおいて優れた分散性を有し、しかも、長期間にわたって分散安定性がよく、しかも、光触媒機能に優れた酸化チタンゾルを得るべく鋭意検討した。その結果、アルキルシリケートを分散安定化剤として特定量配合すると所望の酸化チタンゾルが得ら

れることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、優れた分散安定性を有し、光触媒機能などに優れた中性域のpHで安定な酸化チタンゾルおよびその製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、中性域のpHで安定な酸化チタンゾルであって、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0であることを特徴とする酸化チタンゾルである。本発明において中性域のpHとは5~9程度の範囲のことをいう。

【0007】媒液中での粒子の分散は原理的に、粒子の沈降とブラウン運動との関連で起こる。つまり粒子のブラウン運動が沈降より優勢であると分散状態が持続する。一般に媒液中に粒子が分散している系では、その粒子径が小さくなると界面自由エネルギーが増加し、系は不安定となり、粒子は凝集しようとする。特に粒子径が100nm以下の微粒子分散系では、その傾向は顕著であり、分散状態は不安定となり、粒子凝集が起こる。このように凝集した粒子は見かけの粒子径が大きくなり、沈降が優勢となる。そのため、微粒子分散系を得るためには、粒子の凝集を防ぐため、一般にはポリカルボン酸有機系分散剤を多量に使用したり、粒子の沈降を防止するために高粘度の媒液を使用したりする。本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合した酸化チタンゾルであって、常温で数mPa・sの低粘度でも安定なものである。

【0008】本発明に用いられる酸化チタンとしては、いわゆる酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンと言われるものも含む。酸化チタンは、屈折率が高く顔料として用いられることから理解できるように、可視光の散乱能力が高い。しかしその散乱能力は、凝集粒子径で100nm以下になると減少し、分散系は透明になることが知られている。本発明の酸化チタンゾルは、分散安定性に優れているため、可視光における透過率が高いものである。可視光における透過率として、酸化チタン濃度を0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対照試料を水とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは80~100%の高い透過率を有するものである。また、本発明では、いかなる粒子径であっても分散安定性に優れた酸化チタンゾルが得られるが、可視光における透過率、光触媒機能に優れたものとするには、酸化チタンの粒子径を1~100nmの範囲とするのが好ましく、1~50nmの範囲とするのがより好ましく、1~10nmの範囲とするのがもっとも好ましい。粒子径が上記範囲より小さいと分散性が低下しやすくなり、また、上記範囲より

大きいと可視光における透過率や光触媒機能が低下しやすくなるため好ましくない。

【0009】本発明で分散安定化剤として用いるアルキルシリケートとは、一般式として $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OR})_{2n+2}$ （但しSiはケイ素、Oは酸素、Rはアルキル基を示す。）で表される化合物をいい、nが1~6であって、Rは炭素数が1~4のアルキル基であるものがケイ素の割合が多い点でより好ましい。アルキルシリケートの配合量は、アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.7~1.0、好ましくは0.9~2である。アルキルシリケートの配合量が上記範囲より少ないと分散安定性が低下しやすくなり、また、上記範囲より多いと光触媒機能が低下しやすくなるため好ましくない。

【0010】本発明の酸化チタンゾルは、親水性有機溶媒を配合しても分散安定性に優れたゾルである。本発明において親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類など、親水性のものであれば特に制限なく用いることができ、アルキルシリケートの溶解性が良好である点でアルコールが好ましい。親水性有機溶媒の配合量は、適用場面に応じて適宜設定することができるが、酸化チタンゾル中の水100重量部に対して、親水性有機溶媒を30~400重量部程度配合するのが、分散安定性を維持できることから好ましい。

【0011】次の本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することとを特徴とする酸化チタンゾルの製造方法である。

【0012】本発明に用いられる酸化チタンゾルは、常法により得られる酸化チタンゾルを用いることができ、酸性域のpHで安定な酸化チタンゾル、アルカリ性域で安定な酸化チタンゾルが好ましく、特に、酸性域のpHで安定な酸化チタンゾルを用いると、アルキルシリケートを配合した酸化チタンゾルの分散性、可視光における透過率に優れたものが得られるためより好ましい。

【0013】酸化チタンゾルを得るには、例えば、①含水酸化チタンなどの酸化チタンを一塩基酸またはその塩で解膠処理したり、②四塩化チタンを低温の水に添加した後透析したり、③塩酸水溶液にチタンアルコキシドを添加したりして得ることができる。上記①の方法において、含水酸化チタンは、例えば硫酸チタン、硫酸チタニル、四塩化チタン等の水溶性無機チタン化合物などのチタン化合物を加熱加水分解したり、チタン化合物水溶液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリを添加し、中和したりして得ることができる。加水分解して得られる含水酸化チタンは、普通この

ものをアルカリで中和し、固液分離、洗浄、脱水して、内部に残存している硫酸根をできるだけ除去した後この脱水物に塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロル酸などの一塩基酸またはその塩を加えて解膠処理する。別法として、上記の中和による脱硫酸根処理を行うことなく、含水酸化チタンに、硫酸根と反応して不溶性の硫酸塩を形成すると同時に一価の酸を形成するような塩、例えば塩化バリウムを添加して解膠処理することもできる。解膠処理で生成する酸化チタンゾルは、一塩基酸またはその塩を分散安定化剤として含有しており、通常pH3以下の酸性を示す。酸化チタン微粒子の粒子径は、加熱加水分解を行ったり、中和温度を下げたり、中和反応を遅くしたりすることによって、より微細なものとすることができる。このようにして得られた酸性域のpHで安定な酸化チタンゾルに、アルカリを徐々に加えpHを上げると、アルカリ性域のpHで安定な酸化チタンゾルが得られる。得られたアルカリ性域の酸化チタンゾルから、必要に応じて、不純物を除去することもできる。

【0014】本発明においてはまず、酸化チタンゾルとアルキルシリケートとを常法により混合する。両者を混合する際には、酸化チタン水性ゾルを親水性有機溶媒で希釈したり、あるいは、アルキルシリケートも親水性有機溶媒で希釈したりしてもよい。親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ケトン類、カルボン酸エステル類など、親水性のものであれば特に制限なく用いることができ、アルキルシリケートの溶解性が良好である点でアルコールが好ましい。酸化チタンゾルの親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1.2～5倍がより好ましく、一方、アルキルシリケートを親水性有機溶媒による希釈の倍率は重量比で1.5～5倍がより好ましい。酸化チタンゾルおよびアルキルシリケートの両者を親水性有機溶媒で希釈した後混合することにより、酸化チタンの凝集を生じさせることなく両者を混合することができるためより好ましい。酸化チタンゾルの希釈用の親水性有機溶媒と、アルキルシリケートの希釈用の親水性有機溶媒とは、必ずしも同じ化合物を用いる必要はない。

【0015】次いで、得られた混合物を中性化することにより本発明の酸化チタンゾルを得る。中性化は、常法により行うことができるが、イオン交換による方法、中和剤を添加する方法、透析による方法から選ばれる少なくとも一つの方法により行うことが好ましい。特に、イオン交換した後、中和剤を添加して中性化することが、不純物の含有量を少なくすることができるためより好ましい。

【0016】イオン交換するには、イオン交換樹脂を用いて行う。例えば、上記混合物に陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂を添加して陽イオン、陰イオンを除去し、その後、イオン交換樹脂を分離する。イオン交換

樹脂としては、強酸性、弱酸性の区別無く、また、陰イオン交換樹脂としては、強塩基性、弱塩基性の区別無く、いずれも、例えば市販のアーバンライト（オルガノ社製）、ダイアイオン（三菱化学社製）などを用いることができる。

【0017】また、中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリ、あるいは、塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロル酸などの一塩基酸またはその塩、硫酸、フッ酸などの酸またはその塩を用いることができる。

【0018】このようにして得られた酸化チタンゾルを、その用途に応じて所望の固形分濃度に調整したり、所望のpHに調整したりしてもよい。

【0019】本発明の酸化チタンゾルは、特に、光触媒として有用である。酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、その回りに存在する有毒物質、悪臭物質、刺激性物質、環境汚染物質、菌、黴、藻類、細菌などの有害物を除去できる。照射する光としては、紫外線を含む光などが挙げられ、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に、300～400nmの近紫外線を含む光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理する物質の量などによって適宜設定できる。

#### 【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0021】実施例1

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

$\text{TiO}_2$  として50g/lの濃度の四塩化チタン水溶液1lに、20%アンモニア水を60分かけて添加し、四塩化チタンを中和した。中和によって得られた含水酸化チタンスラリーを直ちに濾過脱水した後、リパルプして含水酸化チタンスラリーにし、次いで、このスラリーに濃硫酸80gを添加した後95～100℃で3時間加熱処理した。しかる後5%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10時間かけて加えて中和し、濾過、洗浄した。得られた脱水ケーキに濃硝酸と水を加えて解膠し、pHを1に調整した後7時間攪拌して、酸化チタン濃度が $\text{TiO}_2$ 換算で20.1重量%の酸性酸化チタン水性ゾル（試料a）を得た。

##### 【0022】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

(A)で得られた酸性酸化チタン水性ゾル（試料a）25gを室温で攪拌しながら、徐々にエタノール45.4gを添加し、引き続き2-プロパノール10gを徐々に添加してアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で3.2倍であった。次いで、メチルシリケート（メチルシリケート51：一般式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OCH}_3)_{2n+2}$ （但しnは3～5）、コロコ

ート社製)をメタノールで50%に希釈してメタノールで希釈されたメチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2倍であった。得られたアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾル80.4gとメタノールで希釈されたメチルシリケート19.6gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)396gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH5.7、固形分5.7重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料A)を得た。この試料Aは、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が1であった。

#### 【0023】実施例2

実施例1で得られた中性酸化チタンゾル(試料A)に純水および0.1Nの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH7.3、固形分5重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料B)を得た。

#### 【0024】実施例3

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

チタン鉱石と硫酸とを反応させて、得られた硫酸チタン溶液を加熱加水分解してメタチタン酸を生成させた。得られたメタチタン酸を $\text{TiO}_2$ 換算で30重量%の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水でpH7に中和し、その後濾過洗浄して硫酸根を除去した。得られた脱水ケーキに濃硝酸と水を加えて解膠処理して $\text{HNO}_3$ として2.0重量%含有し、酸化チタン濃度が $\text{TiO}_2$ 換算で30重量%、pH1.5の酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)を得た。

##### 【0025】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

実施例1の(B)における試料aの代わりに前記の試料bにイオン交換水を加えて酸化チタン濃度を20重量%とした試料を用いたこと以外は実施例1と同様に処理して本発明の中性酸化チタンゾル(試料C)を得た。なお、試料CのpHは6.4、固形分濃度は5.3重量%であった。また、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )は1であった。

#### 【0026】実施例4

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

実施例3で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)を用いた。

##### 【0027】(B) 中性酸化チタンゾルの作成

試料bにイオン交換水を加えて酸化チタン濃度を28.6重量%とした酸性酸化チタン水性ゾル49gを室温で攪拌しながら、徐々にメタノール8gを添加し、引き続き2-プロパノール6.5gを徐々に添加してアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で1.3倍であった。次いで、メチルシリケート

(メチルシリケート51:一般式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OCH}_3)_{2n+2}$ (但しnは3~5)、コルコート社製)をメタノールで50%に希釈してメタノールで希釈されたメチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2倍であった。得られたアルコールで希釈された酸性酸化チタンゾル63.5gとメタノールで希釈されたメチルシリケート38.6gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)734gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH6.1、固形分13.3重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料D)を得た。この試料Dは、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が0.70であった。

#### 【0028】実施例5

##### (A) 酸性酸化チタン水性ゾルの調製

実施例1で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料a)を用いた。

##### (B) 中性酸化チタンゾルの作成

試料aの酸性酸化チタン水性ゾル25gを室温で攪拌しながら、徐々にエタノール15.5gを添加してエタノールで希釈された酸性酸化チタンゾルを得た。希釈倍率は重量比で1.6倍であった。次いで、エチルシリケート(エチルシリケート28:一般式 $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2n+2}$ (但しnは1)、コルコート社製)をエタノールで80%に希釈してエタノールで希釈されたエチルシリケートを得た。希釈倍率は重量比で2.3倍であった。得られたエタノールで希釈された酸性酸化チタンゾル40.5gとエタノールで希釈されたエチルシリケート59.5gを混合し、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)303gを攪拌しながら添加し、イオン交換により中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、pH5.4、固形分3.4重量%の本発明の中性酸化チタンゾル(試料E)を得た。この試料Eは、エチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )が1であった。

【0029】試料A、BおよびE中の酸化チタンの粒子径はいずれも1~2nmであった。また、試料CおよびD中の酸化チタンの粒子径はいずれも10nmであった。

#### 【0030】比較例1

実施例3で得られた酸性酸化チタン水性ゾル(試料b)をイオン交換水で15重量%に希釈し、次いで、これに湿潤した陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-910:オルガノ社製)を攪拌しながら添加し、イオン交換によりpH7に中性化した。次いで、イオン交換樹脂を濾過し、3時間超音波照射を行って、比較試料の中性



酸化チタン水性ゾル（試料F）を得た。この試料Fは、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  が0であった。

【0031】比較例2

実施例3において、メタノールで希釈されたメチルシリケート19.6gを9.8gとすること以外は実施例3と同様に処理して、比較試料の中性酸化チタンゾル（試料G）を得た。なお、試料GのpHは6.8、固形分濃度は5.7重量%であった。また、メチルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ）は0.5であった。

【0032】実施例により得られた本発明の中性酸化チタンゾル（試料A、B、C、D、E）および比較試料中性酸化チタンゾル（試料F、G）を各々酸化チタン濃度が0.5%になるようイオン交換水で希釈し、1cmの光路長の石英セルで水を対照試料とし、550nmの波長での分光透過率を測定した。得られた結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

実験例	試料	透過率 (%)
実施例1	A	96.0
実施例2	B	96.5
実施例3	C	93.6
実施例4	D	92.9
実施例5	E	94.6
比較例1	F	7.1
比較例2	G	43.7

【0034】表1より、本発明の中性酸化チタンゾルの550nmの波長での透過率は全て90%以上であり、透明性に優れていることがわかった。

【0035】次に、実施例により得られた本発明の中性酸化チタンゾル（試料A、C、D）を用いて、試料A、Cについては、固形分5%、試料Dについては固形分10%になるようイオン交換水で希釈して上記方法で初期、および20日後の分光透過率を測定した。得られた

結果を表2に示した。

【0036】

【表2】

実験例	試料	固形分濃度 (%)	初期透過率 (%)	20日後透過率 (%)
実施例1	A	5	85.6	85.3
実施例3	C	5	80.2	80.2
実施例4	D	10	67.9	69.8

【0037】表2より、本発明の中性酸化チタンゾルは、20日間放置した後でも透過率がほとんどかわらなかった。一方、比較試料Fは20日後には、ゲル化してしまい分散安定性が悪いことがわかった。

【0038】

【発明の効果】本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、該アルキルシリケート中のケイ素を $\text{SiO}_2$ に換算した量と酸化チタン中のチタンを $\text{TiO}_2$ に換算した量との重量比（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ）が0.7～1.0であることを特徴とする酸化チタンゾルであって、中性域のpHでも優れた分散性を有し、照射下においてもその分散安定性に優れていること、さらには、ゾルのpHを変化させても分散安定性に優れており、白色顔料、紫外線吸収剤、光触媒、触媒、触媒担体、吸着剤などの用途に使用することができるものである。また、本発明の酸化チタンゾルは、親水性有機溶媒を配合しても凝集しにくいという利点がある。親水性有機溶媒を配合してなる酸化チタンゾルは、表面張力が下がって濡れがよくなり、白色顔料、紫外線吸収剤として利用する場合は、その他の原料との混合性が改善されるなどの利点があり、より一層幅広い用途に使用することができる。また、本発明は、アルキルシリケートを分散安定化剤として配合してなり、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルの製造方法であって、アルキルシリケートと酸化チタンゾルとを混合した後、中性化することを中心とする酸化チタンゾルの製造方法であって、中性域のpHで安定した酸化チタンゾルを工業的に有利に製造できる方法である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D077 AA03 AA09 AB04 AB11 AB20  
AC05 BA07 BA20 CA02 CA12  
CA14 DB06X DB06Z DC02Y  
DC19Y DC70X DD55X DE02Y  
DE07Y  
4G047 CA02 CA10 CB05 CC01 CC03  
4G065 AA06 AB28Y BA07 BA13  
BB01 BB03 CA13 DA02 DA06  
EA01 EA03 EA04 EA06 FA03  
FA10